

六方晶バリウムフェライト薄膜用 ZnO 下地膜の構造制御

久保田 祐司* 星 陽一**

Control of Structures of ZnO Underlayer for the Deposition of Hexagonal Barium Ferrite Thin Film

Yuji KUBOTA, Yoichi HOSHI

We attempted to reduce the crystallite size of a ZnO underlayer to make it possible to deposit hexagonal barium ferrite (BaM) thin film magnetic recording media with a crystallite size of less than 30 nm by using a facing targets sputtering system. The ZnO underlayer was deposited at a substrate temperature of 250 °C, since the crystallite size of ZnO films deposited at this temperature are changed little by annealing at temperatures as high as 600 °C. The crystallite size of the ZnO underlayer decreased monotonically as the film thickness decreased, and was less than 20 nm in the film that was less than 20 nm thick. A 30 nm thick BaM film deposited on a 20 nm thick ZnO underlayer had a crystallite size of about 30 nm. The ZnO underlayer not only limits the crystallite size of the BaM film deposited on it, but also promotes crystallization in the film. Our findings indicate that by depositing a BaM film on a ZnO underlayer that is less than 20 nm thick, we can obtain a BaM thin film with a small crystallite size.

1. はじめに

酸化物である六方晶Baフェライト (BaM) 薄膜は磁氣的に大きな結晶磁気異方性と飽和磁化を有するのみならず、化学的、機械的に安定で安価な材料であることから、低ノイズの超高密度磁気記録媒体として注目されている⁽¹⁻⁸⁾。高密度媒体を実現するためには、媒体内の磁性粒子のサイズをできるだけ小さくするとともに、磁性粒子間の磁氣的相互作用を小さくすることが必要である^(1, 2)。酸化物媒体の場合、磁化の大きさは合金媒体に比べやや小さくなるものの、粒子間に働く交換力による磁氣的相互作用は容易に小さくできる

ため、低ノイズ媒体として有望であると考えられている。T.L.HyltonらはCr₂O₃をBaM中に少量ドーブする事により粒径が20 nm程度のほぼ等方的なBaM薄膜媒体を低温堆積後、熱処理する事により得ている⁽⁹⁾。B.Y.WongらはBaM中にドーブするCo, Ti量と熱処理条件によりBaM膜の粒径と粒子の配向性や形状を制御できることを報告している⁽¹⁰⁾。また、A.Morisakoらは、BaMにPbを添加することにより450 °C程度の低基板温度でも六方晶フェライトが成長することを報告している⁽¹¹⁾。

我々は垂直磁気記録用BaM薄膜の開発を目的として、C軸配向ZnO薄膜下地の上に直接BaMC軸配向膜を得るための堆積技術を開発する研究に取り組み、ZnO下地層を用いることによりBaM膜の結晶粒径や配向性の改善が可能であることを報告してきた⁽¹²⁾。本研究では、さらに

* 本学大学院工学研究科電子工学専攻

** 本学電子工学科助教授

1995年10月9日受理

媒体中の粒径を小さくするために、ZnO下地層の結晶粒径の微細化や配向性改善の可能性について検討した。その結果、下地層を制御することによって、粒径を20 nm程度まで微細化可能なことが明らかになったので以下に報告する。

2. 実験方法

(1) 実験装置

本研究で用いた対向ターゲット式スパッタ装置を図1に示す。排気装置にはYH-500A (ULVAC製)を改造しターボ分子ポンプを装着したものをを用いた。本装置は、3個の対向ターゲット式スパッタ源を備えており、陰極ターゲットには直径3 cm φの小さな円板ターゲットを使用している。BaM薄膜の作製にはBaFe₁₂O₁₉焼結体ターゲットを、ZnO下地層の作製にはZn金属板ターゲットを使用し、基板ホルダーを回転させることによりZnO下地層とBaM薄膜を連続して堆積させることができる。基板加熱にはカントル線ヒーターを用い、輻射熱を直接基板に照射することにより基板温度650℃程度まで加熱可能である。基板温度はクロメル-アルメル熱電対を基板ホルダーに接触させることで測定した。膜作製中の基板温度の変動は温度制御装置を用い±1℃の変動内に制御した。

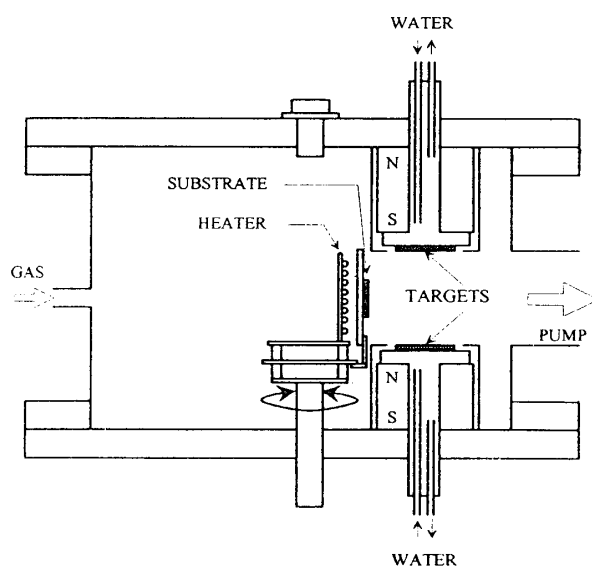


図1 装置の概略図

(2) 成膜方法

2.7×10^{-4} Pa以下まで排気を行い、Arガスを導入し、ガス圧を0.40Paで5分間スパッタクリーニングを行った後、膜厚10 nm~95 nmの膜を堆積した。成膜条件は表1に示す。ZnOの成膜は基板には熱酸化Si基板を使用し、基板温度を100℃~250℃とした。BaM薄膜の成膜には基板温度を580℃一定とし、基板には熱酸化Si基板、及び熱酸化Si基板上にZnO下地層を堆積した基板を用いて、膜厚50 nmの膜を堆積した。

表1 成膜条件

	ZnO thin film	BaM thin film
Target	Zn	BaM
Substrate	SiO ₂ /Si	ZnO/SiO ₂ /Si SiO ₂ /Si
Thickness	100 Å~1000 Å	300 Å, 700 Å
Atmosphere	20%O ₂ +80%Ar 5×10^{-3} Torr	2%O ₂ +98%Ar 3×10^{-3} Torr
Substrate temperature	250℃	580℃, 600℃
Input voltage	530V~550V	680V
Input current	20mA	50mA

(3) 熱処理方法

BaM薄膜を堆積させる時には基板温度を580℃に上げるため、下地ZnO層の構造が変化する可能性があった。そこでZnO下地層がBaM堆積時の基板温度によりどのように変化するかを調べるため、ZnO下地膜を300℃~600℃、20分間熱処理し、変化の様子を調べた。

(4) 膜評価

膜の表面の微細構造の観察にはFE-SEM (暁 S-5000)、結晶相の評価にはX線回折装置 (Rigaku RAD-C 及び Rint2000)、膜厚は触針法 (dektak3030) を用いて評価した。

3. 実験結果と検討

(3-1) ZnO 下地膜の熱処理による変化

図2に熱酸化Si基板上に基板温度を100℃, 150℃, 200℃, 250℃で堆積したZnO薄膜のX線回折ピークより求めた平均結晶粒径<D>の熱処理温度による変化の様子を示す。成膜した状態の膜の粒径は100℃から250℃に上昇するとともに単調に上昇する。250℃で作製した膜は、200℃以下の温度で作製したものと異なり熱処理温度に依存せず結晶粒径は40nm前後のほぼ一定の値を取る。しかし100℃, 150℃, 200℃で作製した膜の平均結晶粒径は、熱処理温度が400℃以上になると基板温度に関係なくすべて同じ値を取り熱処理温度の上昇に伴い増加する。

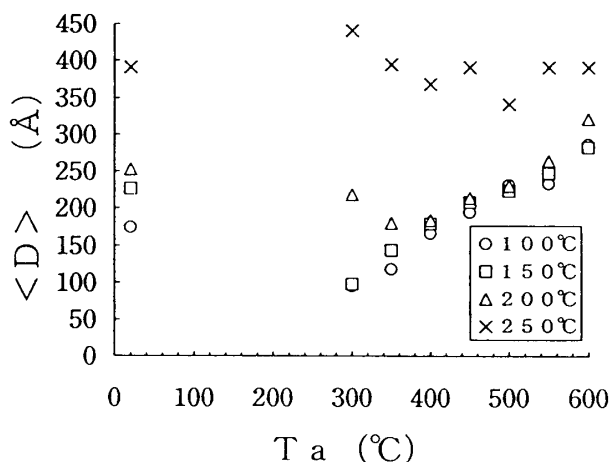


図2 X線回折ピークより求めた平均結晶粒径<D>の熱処理温度T_aによる変化

図3はZnO(002)面のロッキングカーブより求めた、半値全幅 $\Delta\theta_{50}$ である。堆積膜の $\Delta\theta_{50}$ は基板温度が100℃から250℃に増加するにつれて単調に減少し、基板温度の増加により、C軸配向性が著しく改善されることが分かる。一方、成膜温度250℃の $\Delta\theta_{50}$ は熱処理温度により変化せず約2.9°の値を取る。100℃, 150℃, 200℃で成膜した膜は熱処理温度が増加するに従って、単調に減少する。特に基板温度が低くなるにつれて、 $\Delta\theta_{50}$ の減少が大きくなっ

ている。これらの結果は、200℃以下の温度で堆積した膜は400℃以上の温度になると結晶成長が起こるのに対して、250℃で成膜した膜は600℃までの熱処理ではあまり変化しないことを示唆している。このことから成膜温度は250℃が適当であると考えられる。

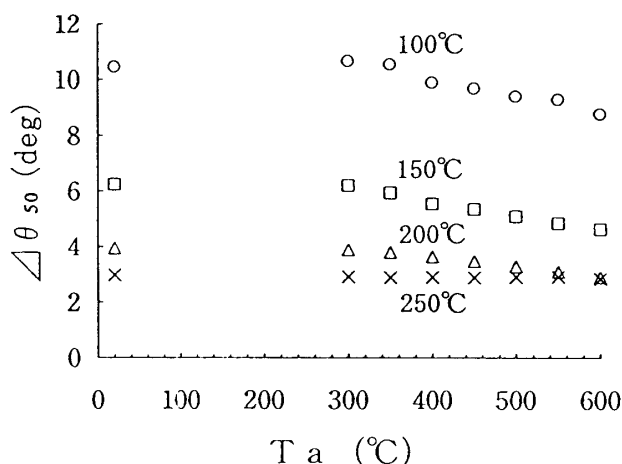


図3 ZnO(002)面の $\Delta\theta_{50}$ の熱処理温度T_aによる変化

(3-2) ZnO 下地膜の膜厚による変化

図4に基板温度250℃で堆積したZnO下地膜の平均結晶粒径<D>の膜厚による変化を示す。図にはBaM成膜時の基板温度580℃で熱処理をした後の平均結晶粒径も示してある。これから明らかなように、膜厚の増加とともに平均結晶粒径は単調に増加しており、膜厚10nmで平均結晶粒径が5.4nm、膜厚95nmで平均結晶粒径が36nmとなっている。また膜厚が60nm以上の膜では熱処理による結晶粒径の増加が顕著に見られるが、膜厚20nm以下ではほとんど認められないことが分かる。図5に膜堆積後及び580℃熱処理膜の膜厚によるC軸配向性の変化を示す。膜厚の増加に伴って $\Delta\theta_{50}$ は単調に減少し、40nm以上の膜厚で堆積膜で3.5°前後、熱処理膜で2.5°前後のほぼ一定の値をとる比較的配向性の良い膜になっていることが分かる。また、熱処理によりすべての膜でC軸配向性の改善が起こる。この結果より、膜厚が10nmと薄い場合でも $\Delta\theta_{50}$ は熱処理後

4. 5° 以下と小さな値を取り、良好なC軸配向膜となっていることが分かる。

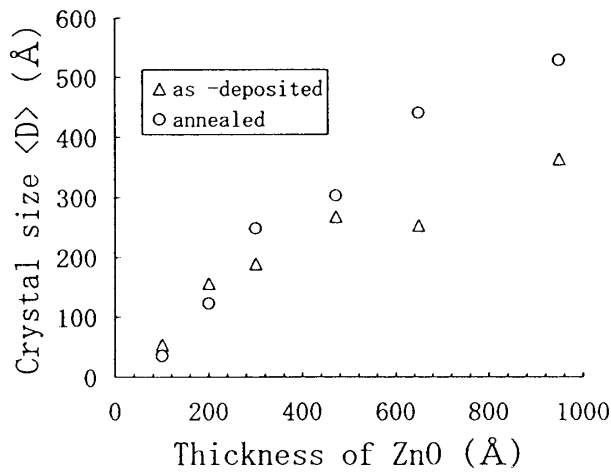


図4 ZnO下地膜の平均結晶粒径<D>の膜厚による変化

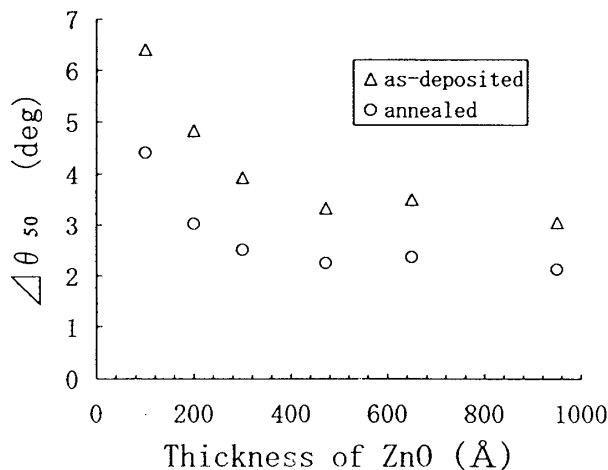


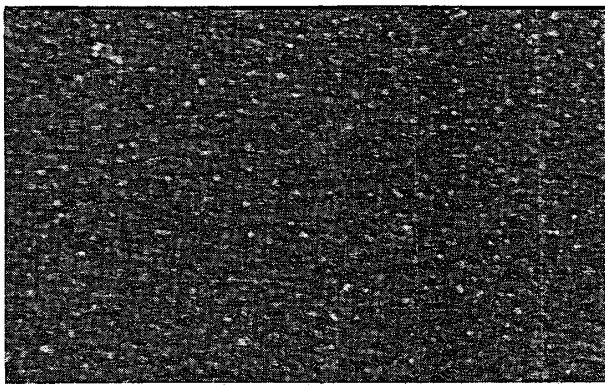
図5 ZnO(002)面の $\Delta\theta_{50}$ の膜厚による変化

図6に膜厚を10 nm～95 nmと変化させた場合の表面SEM写真を、これらの膜を基板温度 580°C で熱処理した後の表面SEM写真を図7に示す。これから明らかなように膜厚の増加とともに、結晶粒径が増加することが分かる。図5に示したX線回折ピークより求めた平均結晶粒径より若干SEM写真の方が結晶粒径が大きい、ほぼ同様な値である。基板温度 580°C で熱処理を行ったすべての膜で結晶粒の合体に伴う表面形態の著しい変化が認められ、ZnO膜中で顕著な原

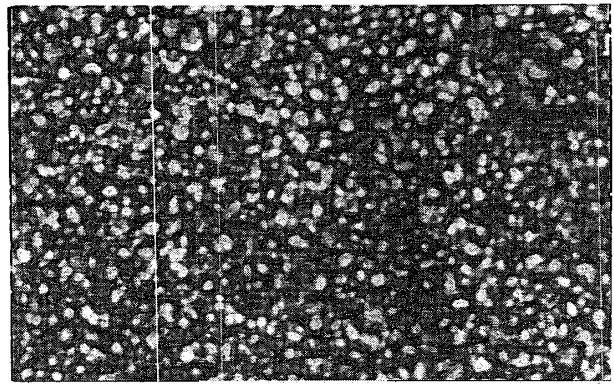
子の移動が起こったことが分かる。しかし膜厚20 nm以下の膜の粒径は熱処理後も20 nm以下に保たれており、著しい結晶粒の成長は認められない。この結果より結晶粒が小さなBaMを実現するためにはZnO下地層の厚さを20 nm以下にすれば良いことが分かる。

(3-3) BaM膜の結晶粒径と結晶性

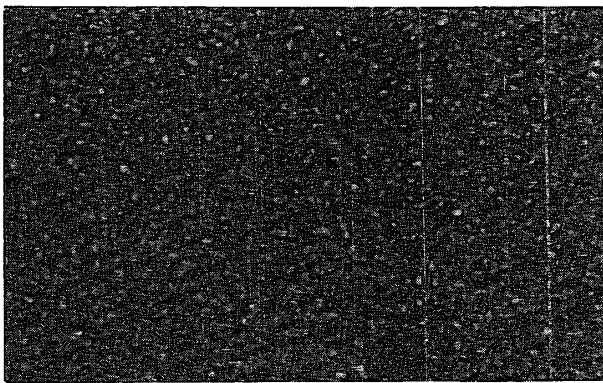
図8にBaM膜の表面SEM写真の一例を示す。図8(a)は熱酸化Si基板上に堆積した膜厚70 nmのBaM薄膜の表面の様子、図8(b)は熱酸化Si基板上に厚さ50 nmのZnO下地層を堆積しその上に膜厚70 nmのBaM膜を成膜した膜の表面の様子を示す。BaM膜を直接堆積した場合、はっきりとBaMの粒径70 nm～100 nm程度の六角形の板状粒子が確認され、表面の凹凸の大きな膜になっている。 $\Delta\theta_{50}$ は 2.86° であった。一方、ZnO下地上に堆積した膜、図8(b)では粒子の形が丸みを帯びたものとなっており、結晶粒径50 nm～100 nm程度と粒径のばらつきがやや大きい膜が得られていることが分かる。この膜の $\Delta\theta_{50}$ は 2.76° で、下地層による若干の改善が認められる。図9(a)に熱酸化Si基板上に直接堆積した厚さ30 nmのBaM薄膜の表面SEM写真を、図9(b)に厚さ20 nmのZnO下地層の上に、厚さ30 nmのBaM膜を堆積して作製した膜の表面SEM写真を示す。図8と比較すると明らかなように、膜厚を減少させることにより、著しい結晶粒径の減少が実現されること、ZnO下地層上に堆積したBaM膜の表面は非常になめらかで、粒径も30 nm前後になっているものと推察される。これらの膜のX線回折ダイアグラムを図10に示す。これより熱酸化Si基板上に直接堆積したBaM膜では回折ピークは認められず、非晶質に近い膜になっていると考えられる。一方、ZnO下地層の上に堆積したBaM膜では、明らかなC面のピークが観察され、C軸配向膜が得られていることを示している。この結果は、ZnO下地層はBaMの結晶化を促進し、膜厚を30 nm以下に薄くした場合でも良好なC軸配向膜が、堆積さ



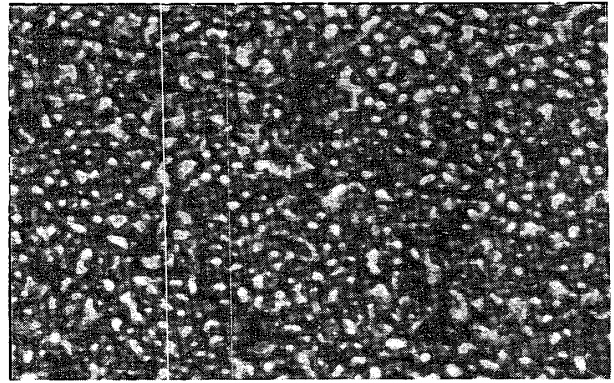
(a) 膜厚 10 nm



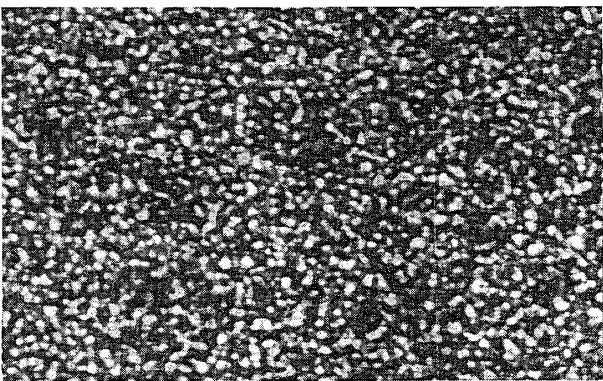
(d) 膜厚 47 nm



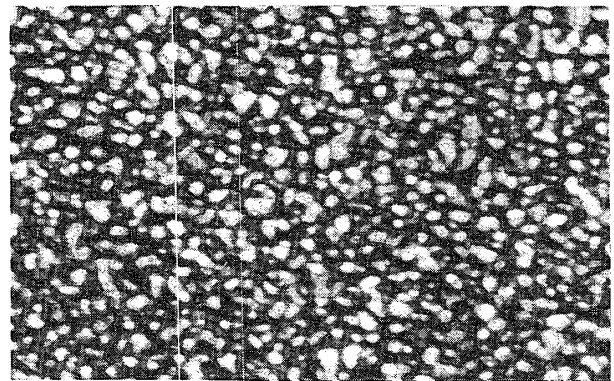
(b) 膜厚 20 nm



(e) 膜厚 65 nm



(c) 膜厚 30 nm



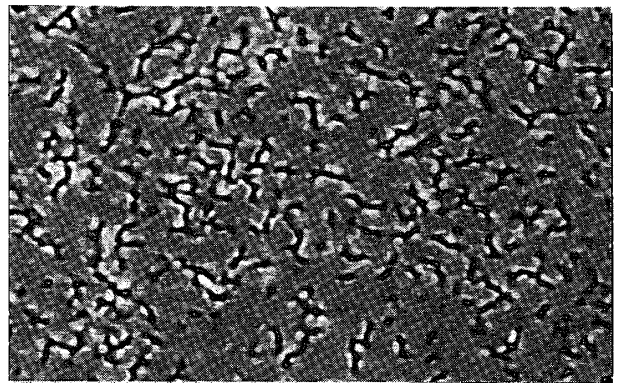
(f) 膜厚 95 nm



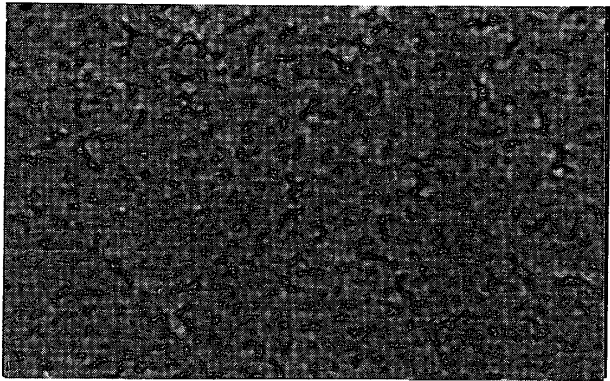
図6 ZnO下地膜の表面SEM写真(熱処理前)



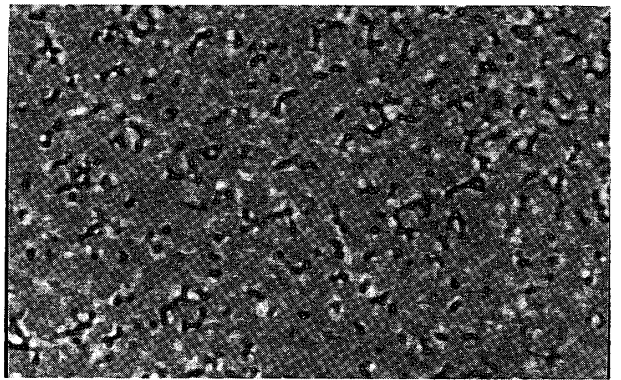
(a) 膜厚 10 nm
100nm



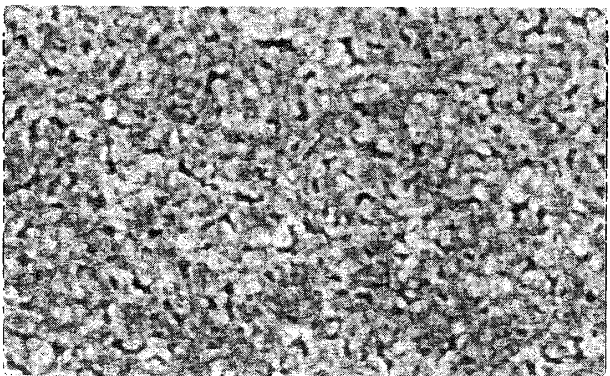
(d) 膜厚 47 nm
100nm



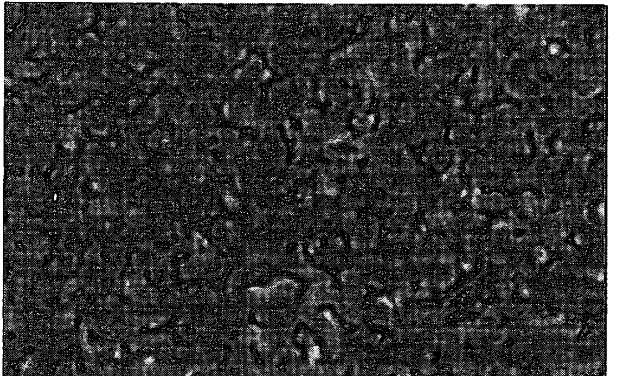
(b) 膜厚 20 nm
100nm



(e) 膜厚 65 nm
100nm



(c) 膜厚 30 nm
100nm



(f) 膜厚 95 nm
100nm

図7 ZnO下地膜の表面SEM写真(熱処理後)
(熱処理温度 580℃ 熱処理時間 20分)

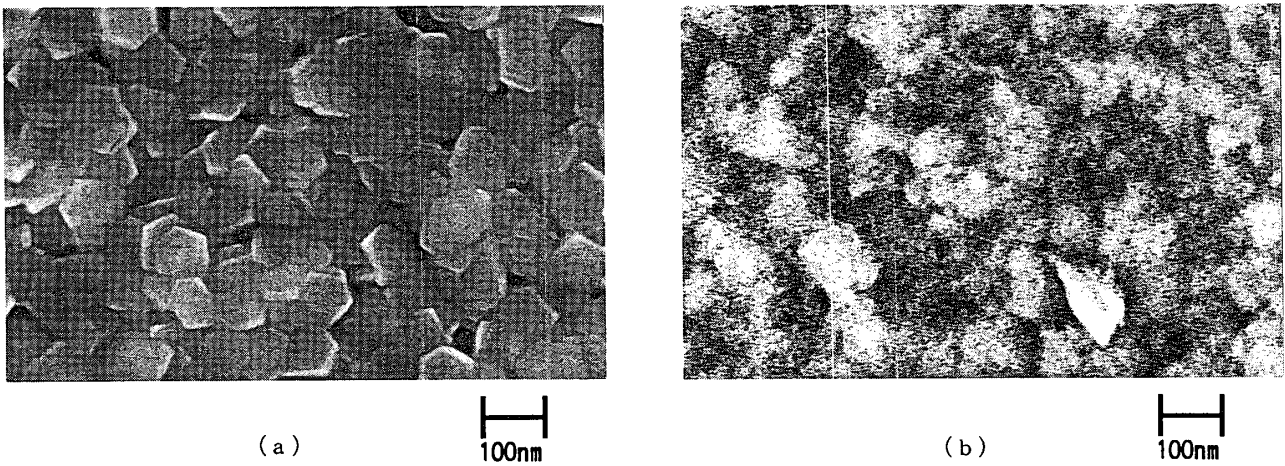


図8 BaM膜の表面SEM写真 (a) BaM/SiO₂/Si (BaMの膜厚: 70 nm)
 (b) BaM/ZnO/SiO₂/Si (BaMの膜厚: 70 nm, ZnOの膜厚: 50 nm)

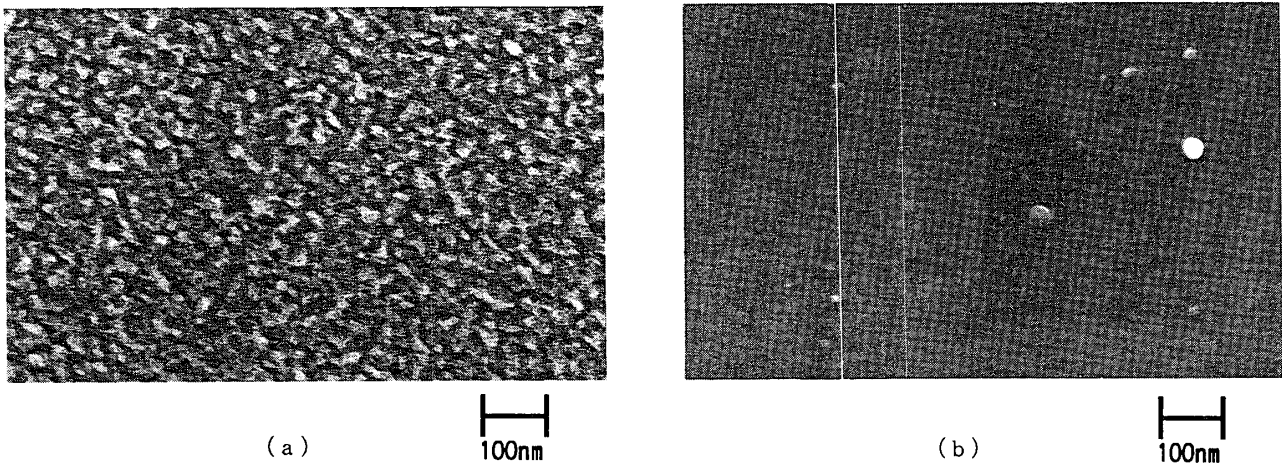


図9 BaM膜の表面SEM写真 (a) BaM/SiO₂/Si (BaMの膜厚30 nm)
 (b) BaM/ZnO/SiO₂/Si (BaMの膜厚: 30 nm, ZnOの膜厚: 20 nm)

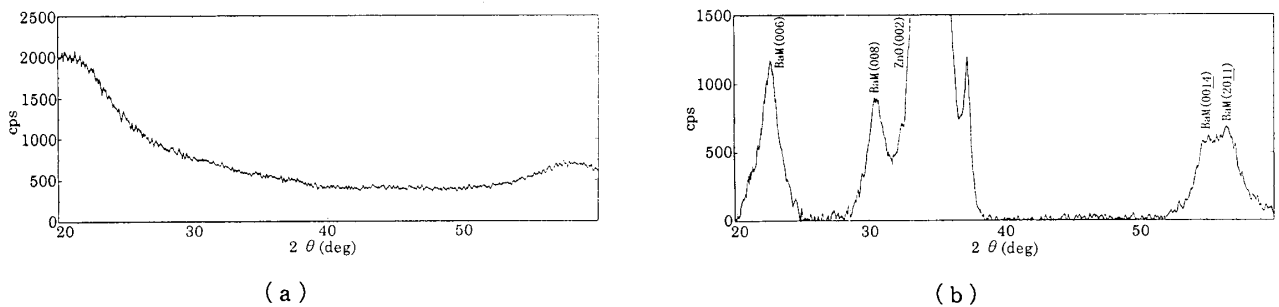


図10 BaM膜のX線回折ダイアグラム (a) BaM/SiO₂/Si (BaMの膜厚30 nm)
 (b) BaM/ZnO/SiO₂/Si (BaMの膜厚: 30 nm, ZnOの膜厚: 20 nm)

れることを示している。以上の結果より、良好なC軸配向性を持ち、かつ30 nm以下の小さな粒径を持つBaM膜を得るためには、厚さ20 nm以下のC軸配向ZnO下地層を用いることが有効であることが明らかとなった。

結論

本研究では30 nm以下の微少な結晶粒径を持つBaフェライト薄膜垂直記録媒体を実現するために、下地層のC軸配向膜の結晶粒の微細化の可能性とBaM薄膜作製時にZnO下地層が受ける高温処理によるZnO下地層の構造変化について検討し以下の結果を得た。

(1) 基板温度が250°Cで成膜したZnO下地層では600°Cまでの熱処理によっても結晶粒径の変化はあまり認められないが、基板温度200°C以下で成膜したZnO下地層では著しい結晶成長が起こる。このことからBaM薄膜の下地膜は基板温度250°C程度で作製することが適当であると思われる。

(2) ZnO下地膜の結晶粒径は膜厚を減少させると単調に減少し、膜厚20 nm以下で粒径も20 nm～30 nmとなる。

(3) 下地ZnO薄膜の厚さを20 nm、BaM薄膜の厚さを20 nm、BaM薄膜の厚さを30 nmしたときのBaM膜の結晶粒径は約30 nmとなった。

参考文献

- (1)M.Naoe,S.Hasunuma,Y.Hoshi and S.Yamanaka,"Preparation of barium ferrite thin films with perpendicular magnetic anisotropy by dc sputtering."IEEE Trans.Magn.,MAG-17,pp.3184-3186(1981)
- (2)M.Matsuoka,Y.Hoshi,M.Naoe and S.Yamanaka,"Formation of Ba-ferrite films with perpendicular magnetization by target-facing type sputtering."IEEE Trans.Magn.,MAG-18,pp.1119-1121(1982)
- (3)M.Matsuoka,M.Naoe and Y.Hoshi,"Sputter preparation and read/write characteristics of Ba ferrite thin film disk."IEEE Trans.Magn.,MAG-21,pp.1474-1476(1985)
- (4)M.Matsuoka, M.Naoe and Y.Hoshi,"Ba ferrite thin film disk for perpendicular magnetic recording."J.Appl.Phys.,57,pp.4040-4042(1984)
- (5)A.Morisako, M.Matsumoto and M.Naoe,"Read/write characteristics of Ba-ferrite sputtered disk."IEEE Trans.Magn., MAG-23,pp.2359-2361(1987)
- (6)M.Matsumoto, A.Morisako and M.Naoe,in Proceedings of the International Conference on ferrites ICF-5,pp.533(1989)
- (7)E.Lacroix,P.Gerard,G.Marest and M.Dupuy,"Substrate effects on the crystalline orientation of barium hexaferrite thin films." J.Appl.phys.,69,pp.4770-4772(1991)
- (8)X.Sui,M.H.Kryder,B.Y.Wong and D.E.Laughlin,"Microstructural origin of perpendicular anisotropy in M-type barium hexaferrite thin films deposited by rf magnetron sputtering."IEEE Trans.Magn.,MAG-29,pp.3751-3753(1993)
- (9)T.L.Hylton,M.A.Parker,M.Ullah,K.R.Coffey,R.Umphress,and J.K.Howard, "Ba-ferrite thin-film media high-density longitudinal recording." J.Appl.Phys.,75,pp.5960-5965(1994)
- (10)B.Y.Wong,X.Sui,D.E.Laughlin,and M.H.Kryder "Microstructural investigations of barium ferrite longitudinal thin-film media."J.Appl.Phys.,75,pp.5966-5968(1994)
- (11)A.Morisako,H.Nakanishi,and M.Matsumoto "Low-temperature deposition of hexagonal ferrite films by sputtering."J.Appl.Phys.,75,pp.5969-5971(1994)
- (12)Y.Hoshi and Y.Kubota "Formation of barium ferrite thin films by a facing target sputtering system with small size target." Proceedings of the First Magneto-Electronics Int.Symp., pp281-284(1994)

- (1)M.Naoe,S.Hasunuma,Y.Hoshi and S.Yamanaka,"Preparation of barium ferrite thin films with perpendicular magnetic anisotropy by dc sputtering."IEEE Trans.Magn.,MAG-17,pp.3184-3186(1981)
- (2)M.Matsuoka,Y.Hoshi,M.Naoe and S.Yamanaka,"Formation of Ba-ferrite films with perpendicular magnetization by target-facing type sputtering."IEEE Trans.Magn.,MAG-18,pp.1119-1121(1982)
- (3)M.Matsuoka,M.Naoe and Y.Hoshi,"Sputter preparation and read/write characteristics of Ba ferrite thin film disk."IEEE